



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 40 16 417 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 40 16 417.9  
㉑ Anmeldetag: 22. 5. 90  
㉒ Offenlegungstag: 28. 11. 91

㉓ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 L 69/00**  
C 08 L 25/00  
C 08 L 51/00  
C 08 L 83/10  
C 08 K 5/49  
C 09 K 21/14

DE 40 16 417 A 1

// (C08L 25/00,25:08,25:12,25:14,25:16,25:18) (C08L 51/00,51:04,51:06,51:08,55:02) (C08K 5/49,5:521,5:5333,5:5397)  
C08L 61/14,C08K 5/02,C08J 5/00,5/18,B29C 45/00,B29L 31:00,31:30,31:34,B29K 69:00,E04B 1/94

㉔ Anmelder:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

㉕ Erfinder:  
Hähnsen, Heinrich, Dipl.-Chem. Dr., 4100 Duisburg, DE;  
Fuhr, Karl, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE;  
Grigo, Ulrich, Dipl.-Chem. Dr., 4152 Kempen, DE;  
Müller, Friedemann, Dipl.-Chem. Dr., 4040 Neuss, DE;  
Ott, Karl-Heinz, Dipl.-Chem. Dr., 5090 Leverkusen, DE

㉖ Flammwidrige Polycarbonate

- ㉗ Formmassen aus
- (A) aromatischem Polycarbonat,
  - (B) einem harzartigen Copolymerisat,
  - (C) einem Pfropfcopolymerisat auf Kautschukbasis, enthaltend
  - (D) eine Phosphorverbindung,
  - (E) ein Polyorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymer,
  - (F) gegebenenfalls eine Halogenverbindung,
- die gute mechanische Eigenschaften und Brandwidrigkeit besitzen.

DE 40 16 417 A 1

BEST AVAILABLE COPY

## Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind als thermoplastische Formmassen geeignete Polymerlegierungen aus

A. 40–70 Gew.-%, vorzugsweise 50–60 Gew.-% eines thermoplastischen aromatischen Polycarbonats, gegebenenfalls enthaltend 2–10 Gew.-%, vorzugsweise 3–8 Gew.-% gebundenes Halogen, vorzugsweise Brom,

B. 5–30 Gew.-%, vorzugsweise 10–20 Gew.-% eines thermoplastischen Copolymerisats aus 50–95 Gew.-% Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, kernalkyliertem Styrol, Halogenstyrol oder Mischungen daraus und 5–50 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Alkylacrylat, Alkylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Maleinimid, Vinylacetat oder Mischungen daraus,

C. 0–25 Gew.-%, vorzugsweise 0–20 Gew.-% Pfropfpolymerisat, hergestellt aus

C.1 5–90 Gew.-Teilen, vorzugsweise 30–80 Gew.-Teilen einer Mischung von:

C.1.1. 50–95 Gew.-% Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Halogenstyrol, kernalkyliertem Styrol, Methylmethacrylat oder Mischungen daraus, und

C.1.2. 5–50 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Maleinimid oder Mischungen daraus, auf

C.2. 10–95 Gew.-Teilen, vorzugsweise 20–70 Gew.-Teilen eines Kautschuks mit einer Glastemperatur  $T_G \leq 10^\circ\text{C}$ , wie Polybutadien-, Alkylacrylat-, EPDM-(Ethylen-Propylen-Dien-Monomer)- und Silikon-Kautschuk,

D. 1–25 Gew.-%, vorzugsweise 5–15 Gew.-% einer Phosphorverbindung,

E. 0,5–20 Gew.-%, vorzugsweise 1–10 Gew.-% eines thermoplastischen Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymeren mit mittlerem Molekulargewicht  $\bar{M}_w$  (Gewichtsmittel) von 10 000 bis 200 000, einem Gehalt an aromatischen Carbonatstruktureinheiten von 75 Gew.-% bis 5 Gew.-% und einem Gehalt an Diorganosiloxy-Einheiten von 25 Gew.-% bis 95 Gew.-%, hergestellt aus  $\alpha,\omega$ -Bishydroxyaryloxypolydiorganosiloxanen, mit einem Polymerisationsgrad  $P_n$  von 5 bis 200, vorzugsweise von 10 bis 100, und

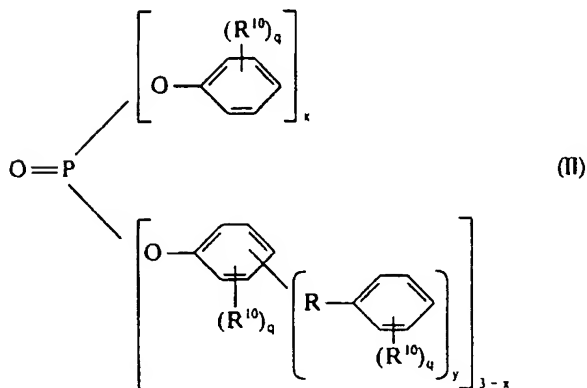
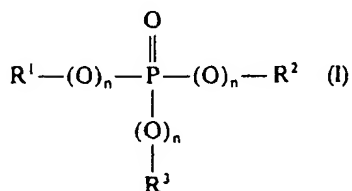
F. wenn A kein Halogen enthält, eine halogenhaltige, vorzugsweise bromhaltige Verbindung mit 40–80 Gew.-%, vorzugsweise 50–70 Gew.-% Halogen wie oligomeres Tetrabrombisphenol A-Carbonat, bromierte Epoxidharze, bromiertes Polystyrol.

Die erfindungsgemäßen Polymerlegierungen bewirken neben hoher Schlagfestigkeit, Kerbschlagfestigkeit und Wärmeformbeständigkeit ausgezeichnete Brandwidrigkeit, d. h. sie tropfen beim Brennen nicht.

Das bevorzugte mittlere Molekulargewicht  $\bar{M}_w$  der Blockcopolymeren E. ist 20 000 bis 80 000; ihr bevorzugter Gehalt an Carbonatstruktureinheiten ist zwischen 60 bis 20 Gew.-%; ihr bevorzugter Gehalt an Polydiorganosiloxan-Blöcken 40 bis 80 Gew.-%, und der bevorzugte Polymerisationsgrad ist 5 bis 80.

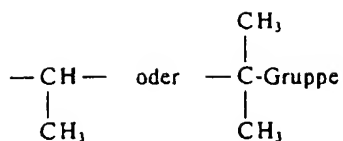
E. kann auch eine Mischung aus Polydiorgano-Polycarbonat-Blockcopolymeren mit anderen siloxanfreien, aromatischen, thermoplastischen Polycarbonaten sein, wenn der Gesamtgehalt an Diorganosiloxy-Einheiten in diesen Mischungen 25 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% ist.

Die Polymerlegierungen enthalten bevorzugt als Phosphorverbindungen D solche der Formeln I und II,



worin

R eine direkte Bindung, eine  $-\text{CH}_2-$ ,



5

ist

x 0,1 oder 2 ist,

y gleich 1 ist, und, wenn x = 2, auch 2 und 3 sein kann,

10

 $R^{10} C_1 - C_8$ -Alkyl, q = 0, 1, 2 ist,

$R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander gegebenenfalls halogenierte aliphatische  $C_1 - C_{20}$ -Kohlenwasserstoffreste oder gegebenenfalls halogenierte und/oder alkyl- bzw. aralkylsubstituierte  $C_6 - C_{20}$ -Arylreste sind, n 0 oder 1 ist (vgl. DE-OS 34 29 481, DE-OS 34 30 234, EP-OS 01 74 493, DE-OS 34 44 869, DE-OS 34 44 868, DE-OS 35 16 807, DE-OS 35 21 888, DE-OS 35 23 316, DE-OS 35 23 314, DE-OS 35 45 609, DE-OS 36 15 768, DE-OS 36 17 511, DE-OS 36 28 904 und DE-OS 36 29 546).

15

Die Phosphorverbindungen D sind generell nach bekannten Verfahren herstellbar (s. beispielsweise Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff, 1979; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein, Bd. 6, S. 177).

Die aromatischen Reste in den Phosphorverbindungen D. können mit  $C_1 - C_8$ -Alkylresten substituiert sein.

20

Bevorzugte Phosphorverbindungen D, (Formel I) sind beispielsweise Trisphenylphosphat, Tris-(methylphenyl)-phosphat, Tris-(2,6-dimethylphenyl)-phosphat, Bis-(phenyl)-methylphenylphosphat, Bis-(methylphenyl)-phenylphosphat, Bis-(2,6-dimethylphenyl)-phenylphosphat, Bis-(2,6-dimethylphenyl)-methylphenylphosphat (s. DE 34 30 234), Methanphosphonsäuredimethylester, Methanphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Phenylphosphonsäurediphenylester, Triphenylphosphinoxid, Trikresylphosphinoxid sowie (Formel II), Phosphorsäure-bis-phenyl-(4-phenylphenyl)-ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-(4-phenylphenyl)-ester, Phosphorsäure-tris-(4-phenylphenyl)-ester, Phosphorsäure-bis-phenyl-(benzylphenyl)-ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-(benzylphenyl)-ester, Phosphorsäuretris-(benzylphenyl)-ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-[(1-phenylethyl)-phenyl]-ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-[(1-methyl-1-phenylethyl)-phenyl]-ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-[4-(1-phenylethyl)-2,6-dimethylphenyl]-ester, Phosphorsäure-1,4-dibenzylphenyl-bis-phenyl-ester, Phosphorsäure-1,4-di-(1-phenylethyl)-phenyl-bis-phenyl-ester und Phosphorsäure-1,4-di-[1-methyl-1-phenylethyl)-phenyl-bis-phenyl-ester.

25

30

Besonders bevorzugt sind Phosphorsäure-phenyl-bis-(4-phenylphenyl)-ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-[(1-phenylethyl)-phenyl]-ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-(benzylphenyl)-ester und Phosphorsäure-1,4-di-(1-phenylethyl)-phenyl-bis-phenylester.

35

Verwendet werden können die erfindungsgemäßen Phosphorsäureester auch in Mischung miteinander sowie in Mischung mit Polyphosphorsäureestern von Novolaken (US-PS 41 05 825).

Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymeren sind bekannt (vgl. DE-OS 33 34 782 und Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition, May 1974, Vol. 12 Seiten 247 bis 252 (1974)). Sie haben ein günstigeres Brandverhalten als Bisphenol A-Polycarbonat. Siloxan-Segmente sind jedoch teuer; man verwendet davon nur so viel, wie zur Verbesserung von Eigenschaften, z. B. der Tieftemperaturzähigkeit, unbedingt erforderlich ist. Außerdem ist mit Siloxan-Segmenten im Polycarbonat alleine keine ausreichende Brandwidrigkeit bei Formteilen mit Wanddicken < 2 mm zu erreichen.

40

Bekannt sind auch flammwidrige Polycarbonat-Formmassen, die Polytetrafluorethylen und gegebenenfalls Polysiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymeren enthalten (US-PS 36 51 174, US-PS 37 42 085, DE-OS 34 42 281, EP-A 01 74 493, DE-OS 36 15 768, DE-OS 36 17 511, DE-OS 36 28 904, Deutsche Patentanmeldung P 39 069, DE-OS 36 29 546). Diese Massen kommen ohne den Zusatz von Polytetrafluorethylen nicht aus.

45

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß durch die Mitverwendung von Polyorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymeren mit einem bevorzugten Siloxangehalt  $\geq 40$  Gew.-% flammwidrige Polycarbonatformmassen — im Gegensatz zu DE-OS 38 24 356 — auch ohne den Zusatz von fluorhaltigen Polymerisaten erhalten werden, die zudem eine um den Faktor 2—3 deutlich höhere Kerbschlagzähigkeit aufweisen.

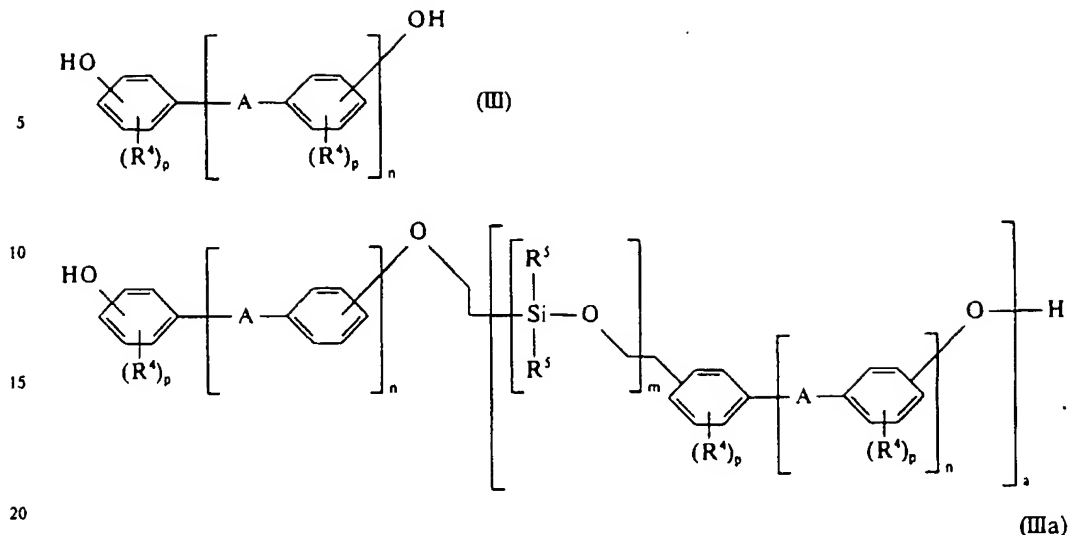
50

Die Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymeren E beruhen auf Diphenolen der Formel III und der Formel IIIa,

55

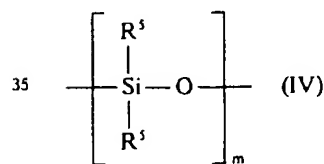
60

65

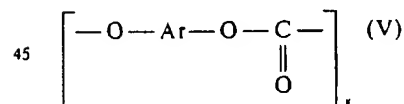


25 worin die Reste  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander Cl, Br oder  $\text{CH}_3$  bedeuten, p Null, 1 oder 2 ist, A eine Einfachbindung,  $\text{C}_1$ – $\text{C}_5$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ – $\text{C}_5$ -Alkyliden,  $\text{C}_5$ – $\text{C}_{10}$ -Cycloalkyliden, –O–, –S–, –CO– oder – $\text{SO}_2$ – ist, n=1 oder Null ist, die Reste  $\text{R}^5$  unabhängig voneinander lineares  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{20}$ -Alkyl, verzweigtes  $\text{C}_3$ – $\text{C}_{20}$ -Alkyl oder  $\text{C}_6$ – $\text{C}_{20}$ -Aryl, vorzugsweise  $\text{CH}_3$  bedeuten, a eine Zahl von 1 bis 5 und m eine ganze Zahl von 5 bis 200, vorzugsweise von 10 bis 100 ist. Die Menge an Diphenolen der Formel IIIa in den Copolycarbonaten wird so bemessen, daß das Polyorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymer E 25 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 40–80 Gew.-% Diorganosiloxy-Einheiten der Formel IV

30



40 enthält.  
Die Menge der aromatischen Carbonatstruktureinheiten



50 ist entsprechend, 75 bis 5 Gew.-%; vorzugsweise 60 bis 20 Gew.-%, wobei –O–Ar–O der Formel III (ohne die phenolischen Wasserstoffatome) entspricht.

Wenn E ein Gemisch aus siloxanhaltigen Polycarbonaten und siloxanfreien Polycarbonaten ist, müssen die siloxanhaltigen Polycarbonate mehr als 25 Gew.-% Diorganosiloxy-Einheiten enthalten, so daß nach dem Mischen mit den siloxanfreien Polycarbonaten das Gemisch 25 bis 90 Gew.-% dieser Einheit enthält.

55 Thermoplastische aromatische Polycarbonate A enthalten vorzugsweise nur Diphenole der Formel III eingebaut. Die Polycarbonate A können Homopolycarbonate und Copolycarbonate aus den Diphenolen der Formel III sein. Sie können linear oder verzweigt sein. Sie können 2–10 Gew.-%, vorzugsweise 3–8 Gew.-% aromatisch gebundenes Halogen, (Brom, Chlor) enthalten, oder halogenfrei sein.

Die Diphenole der Formel II und die Polyorganosiloxane der Formel IIIa sind bekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar; (vgl. US-PS 34 19 634).

60 Die Polycarbonate A sind ebenfalls bekannt; sie können z. B. mit Phosgen durch Phasengrenzflächenpolymerisation oder mit Phosgen in homogener Phase (nach dem sogenannten Pyridinverfahren) hergestellt werden. Das Molekulargewicht kann daher durch eine entsprechende Menge Kettenabbrecher eingestellt werden. Ebenfalls bekannt ist die Herstellung der Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymeren E, nach den gleichen Methoden wie Polycarbonat A.

65 Geeignete Kettenabbrecher für A und E sind z. B. Phenol, p-tert.-Butylphenol, langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-butyl)phenol (DE-OS 28 42 005), Mono-alkylphenole, Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten (deutsche Patentanmeldung P 35 06 472.2), wie p-Nonylphenol, 2,5-di-tert.-Butylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylhep-

tyl)-phenol. Kettenabbrecher werden i. a. in Mengen von 0,5 bis 10 Mol-%, bezogen auf gesamte Diphenole, verwendet.

A und E haben mittlere Molekulargewichte ( $\bar{M}_w$ , Gewichtsmittel, gemessen z. B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000.

A und E können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die genannten Diphenole, drei- oder mehr als dreifunktionaler Verbindungen, z. B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen (von DE-OS 33 47 071).

Geeignete Diphenole der Formel III sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxybiphenylene, Bis-(hydroxyphenyl)-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und  $\alpha, \alpha'$ -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen. Diese und weitere Diphenole sind z. B. in den US-Patentschriften 30 28 365, 32 72 601, 31 48 172, 30 62 781, 29 91 273, 32 71 367, 29 99 835, 29 70 131 und 29 99 846, in den DE-OS 15 80 703, 20 63 050, 20 63 052, 22 11 956, 22 11 957, der FR-PS 15 61 518 und in H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, New York, beschrieben. Es können auch Mischungen von Diphenolen der Formel III eingesetzt werden.

Bevorzugte Diphenole sind:

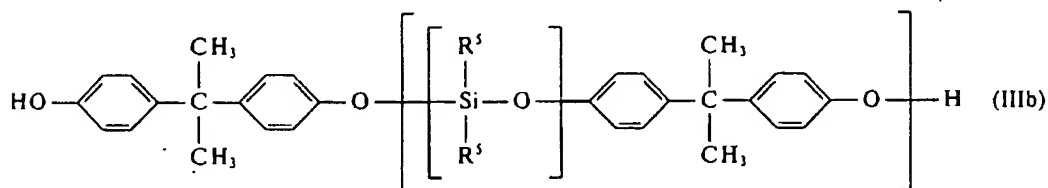
4,4'-Dihydroxybiphenyl, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,  $\alpha, \alpha'$ -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol, 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon, 2,4-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan und  $\alpha, \alpha'$ -Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol.

Besonders bevorzugte Diphenole sind:

2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

In besonders geeigneten Diphenolen der Formel IIIa ist R Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl und Phenyl. Es können auch Mischungen von Diphenolen der Formel IIIa eingesetzt werden.

Bevorzugte Diphenole der Formel IIIa sind die der Formel IIIb,



worin

die Reste  $R^5$ , wie oben definiert, vorzugsweise gleich sind und vorzugsweise Methyl bedeuten und m eine ganze Zahl von 5 bis 200, vorzugsweise 10 bis 100 ist und a eine Zahl von 1 bis 5.

A und E lassen sich durch ihre relativen Lösungsviskositäten  $\eta_{rel}$  von 1,16 bis 1,5 bzw. 1,8 charakterisieren, die in  $CH_2Cl_2$  bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml Lösung gemessen werden.

Thermoplastische Copolymerisate B sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugte Polymerisate B sind solche aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, kernalkyliertem Styrol, Halogenstyrol oder Mischungen daraus mit Acrylnitril, Methacrylnitril, Alkylacrylat, Alkylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Maleinimid, Vinylacetat oder Mischungen daraus. Unter kernsubstituierten Styrolen sind kernalkylierte Styrole, wie z. B. p-Methylstyrol, zu verstehen.

Besonders bevorzugte Gewichtsverhältnisse im thermoplastischen Polymerisat B sind z. B. 60 bis 80 Gew.-% Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, kernsubstituiertes Styrol, Halogenstyrol oder Mischungen daraus und 20 bis 40 Gew.-% Acrylnitril.

Die Co-Polymerisate sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, herstellen. Die Co-Polymerisate B besitzen vorzugsweise Molekulargewichte  $\bar{M}_w$  (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) von 15 000 bis 200 000.

Zur Herstellung der Pfropfpolymerisate C geeignete Kautschuke sind insbesondere Polybutadiene, Polychloroprene, Polyisoprene, Styrol, Butadiencopolymerkautschuke, Acrylnitril-Butadien-Copolymerkautschuke mit Gelgehalt (gemessen bei 20°C) größer als 30 Gew.-%; Alkylacrylatkautschuke, EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Monomer)-Kautschuke und Siliconkautschuke.

Geeignete Butadien-Styrol-Copolymerkautschuke können bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf Kautschukgewicht, eines niederen Alkylesters der Acryl- oder Methacrylsäure (beispielsweise Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat) einpolymerisiert enthalten.

Geeignet sind Alkylacrylatkautschuke auf Basis von  $C_1 - C_8$ -Alkylacrylaten, insbesondere Ethyl-, Butyl-, Ethylhexylacrylat. Sie können gegebenenfalls bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf Kautschukgewicht, Monomere wie Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol, kernalkyliertes Styrol, Halogenstyrol, Methylmethacrylat und/oder Vinylether copolymerisiert enthalten. Die Alkylacrylatkautschuke können auch kleinere Mengen, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk, vernetzend wirkende ethylenisch ungesättigte Monomere enthalten. Solche Vernetzer sind z. B. Alkylendioldiacrylate, und -methacrylate, Polyesterdiacrylat, und -methacrylat, Divinylben-

zol, Trivinylbenzol, Triallylcyanurat, Allylacrylat, Methacrylat, Butadien und Isopren. Auch geeignet sind Acrylatkautschuke mit Kern/Hüllenstruktur, enthaltend einen Kern aus einem Polymerisat von Copolymerisat eines konjugierten Diens und eine Hülle aus Acrylatkautschuk.

Geeignete Silikonkautschuke enthalten in dispergierter Form wenigstens teilvernetzte, teilchenförmige Silikonkautschuke mit im wesentlichen chemisch eingebauten Gruppen der allgemeinen Formeln

a:  $R^9_2SiO_{2/2}$ ,  $R^9SiO_{3/2}$ ,  $R_2R^3SiO_{1/2}$ ,  $SiO_{4/2}$  und gegebenenfalls der Formel  
b:  $R^6CH=CH-(R^7)-$ , gegebenenfalls in Kombination mit SH-Gruppen,

10 wobei

$R^9$  = einwertiger, gesättigter Kohlenwasserstoffrest, insbesondere  $-CH_3-$ ,  $C_6H_5$ , gegebenenfalls durch  $-SH$ , Halogen,  $-C_1-C_6$ -Oalkyl substituiert,

$R^6$  = H,  $C_1-C_6$ -Alkyl, insbesondere H,  $CH_3$ ,

15  $R_7$  = Einfachbindung,  $C_1-C_4$ -Alkylen, insbesondere  $-CH_2-$ ,  $-C_2H_5-$  und

$R^8$  = R oder OH

ist.

20 Die Mengen der verschiedenen Siloxaneinheiten sind dabei so bemessen, daß auf 100 Mol-Einheiten der Formel  $R^9_2SiO_{2/2}$  0 bis 0,5 Mol-Einheiten  $R^9R^8SiO_{1/2}$ , 0 bis 10 Mol-Einheiten der Formel  $R^9SiO_{3/2}$  und 0 bis 3 Mol-Einheiten der Formel  $SiO_{4/2}$  vorhanden sind.

In bevorzugten Silikonkautschuken sind mindestens 80% aller Reste R  $CH_3$ -Gruppen.

Im Falle der Gruppe  $R^9_2R^3SiO_{1/2}$  kann einer der drei Reste R eine Hydroxylgruppe darstellen. Eine besonders bevorzugte Endgruppe ist die Dimethylhydroxysiloxygruppe.

25 Die Silikonkautschuke enthalten die Gruppe unter b. in Mengen von 2 bis 10 Mol-%, bezogen auf die Gesamtheit aller Reste R.

Bevorzugte Kautschuke zur Herstellung der Pffropfpolymerisate C sind Dien-, Alkylacrylat- und Silikonkautschuke.

30 Die Kautschuke liegen in den Pffropfpolymerisaten C in Form wenigstens partiell vernetzter Teilchen eines mittleren Teilchendurchmessers von 0,1 bis 3,0  $\mu m$ , insbesondere 0,2 bis 0,6  $\mu m$  vor. Sie sind wenigstens teilvernetzt, d. h. sie besitzen Gelgehalte von > 20 Gew.-%, besonders > 50 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 73 bis 98 Gew.-%.

35 Die Pffropfpolymerisate C werden durch radikalische Copolymerisation der Monomergemische C.1.1 und C.1.2 in Gegenwart der Kautschuke C.2 hergestellt. Bevorzugte Herstellungsverfahren für die Pffropfpolymerisate C sind Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation. Besonders bevorzugte Pffropfpolymerisate C sind die ABS-Polymerisate.

40 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können weitere Thermoplasten wie Polyalkylencarbonsäureestern, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyarylenketone, Polyarylenether, Polyarylenetherketone, Polyarylensulfide sowie weitere für die Komponenten A, B, C, D, E und gegebenenfalls F geeignete Zusätze wie Stabilisatoren, Pigmente, Fließmittel, Entformungsmittel, Antistatika und/oder andere Flammenschutzmittel in üblichen Mengen enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch Polycarbonatformmassen enthaltend die Komponenten A, B, C, D, E und gegebenenfalls F, thermoplastische Polyalkylencarbonsäureester, thermoplastische Polysulfone, thermoplastische Polyethersulfone, thermoplastische Polyphenylensulfide, Stabilisatoren, Pigmente, Fließmittel, Entformungsmittel, Antistatika und/oder andere Flammenschutzmittel.

45 Die erfindungsgemäßen brandwidrigen Polymerlegierungen erfordern keinen Zusatz von Tetrafluorethylenpolymerisaten, die das Abtropfen der geschmolzenen Formmassen beim Brennen reduzieren, und keinen Zusatz von Salzen. Sie sind hochschlagzäh und kerbschlagzäh und besitzen hohe Wärmeformbeständigkeit (Vicat B). Diese Eigenschaften hängen zusammen mit der Anwesenheit und dem durch Blockcokondensation erreichten hohen Dispersionsgrad des Polydiorganosiloxans.

50 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen, können hergestellt werden, indem man die Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200 bis 330°C in üblichen Aggregaten wie Innenknethern, Extrudern oder Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert oder indem man Lösungen der Bestandteile in geeigneten organischen Lösungsmitteln, beispielsweise in Chlorbenzol, mischt und in üblichen Aggregaten, beispielsweise Eindampfextrudern, eindampft.

55 Die Bestandteile können in bekannter Weise gleichzeitig oder nacheinander bei 20 bis ca. 100°C gemischt werden.

60 Die Formmassen der Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art insbesondere einer Spritzgießform verwendet werden. Beispiele für Formkörper sind: Gehäuseteile (z. B. für Haushaltsgeräte wie Saftpresen, Kaffeemaschinen, Mixer), Abdeckplatten für Bauten und Kraftfahrzeugteile. Sie werden außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften besitzen.

Formkörper können auch durch Tiefziehen oder Warmverformen von extrudierten Platten oder Folien hergestellt werden.

65

Beispiele

Verwendete Materialien

- I. Polycarbonat auf Basis Bisphenol A  $\mu_{rel} = 1,284$ , (in Methylenchlorid bei 25°C, aus 0,5 Gew.-%iger Lösung), mit 5 Gew.-% eingebautem Br.
- II. Thermoplastisches Co-Polymerisat aus Styrol und Acrylnitril; Acrylnitrilgehalt 29 Gew.-%  $\bar{M}_w$  60 000.
- III. ABS-Pfropfpolymerisat von 50 Gew.-% Styrol/Acrylnitril-Gemisch (im Verhältnis von 72 : 28) auf 50 Gew.-% teilchenförmigem Polybutadien eines mittleren Teilchendurchmessers ( $d_{50}$ ) von 0,4  $\mu$ m, erhalten durch Emulsionspolymerisation. 5
- IV. Triphenylphosphat
- V. Phosphorsäure-phenyl-bis[(1-phenylethyl)-phenyl]-ester
- VI. Polycarbonat-Polydimethylsiloxan-Blockcopolymere (SiCoPc) aus Bisphenol A und  $\alpha,\omega$ -Bisphenol A-Polydimethylsiloxanen der Formel IIIb: 10
- a. 50 Gew.-% Polydimethylsiloxan (PDMS),  $m = 40$ ,  $a = 1,7$ ,  $\eta_{rel} = 1,26$
- b. 50 Gew.-% PDMS,  $m = 80$ ,  $a = 1,5$ ,  $\eta_{rel} = 1,26$
- c. 50 Gew.-% PDMS,  $m = 160$ ,  $a = 1,3$ ,  $\eta_{rel} = 1,26$
- d. 5 Gew.-% PDMS,  $m = 40$ ,  $a = 1,7$ ,  $\eta_{rel} = 1,29$
- e. 5 Gew.-% PDMS,  $m = 80$ ,  $a = 1,5$ ,  $\eta_{rel} = 1,26$  15
- VII. oligomeres Carbonat aus Tetrabrombisphenol A, (Great Lakes BC-52-HP der Firma Great Lakes, Chem. Corp., USA).
- VIII. Pentaerythritetrastearat

## Herstellung und Prüfung der Formmassen 20

Auf einem Banbury-Innenknetter (Firma Pomini-Farrel) vom Typ BR (1,2 l) oder Typ OOC (3 l) wurden die Bestandteile I bis VIII bei 230 bis 240°C in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen (Angaben in Gew.-%) gemischt und zu Granulat aufgearbeitet. 25

Tabelle 1

Gew.-% der Komponenten I—VIII

| Beispiel | I                  | II   | III  | IV  | V    | VI                            | (SiCoPC) | VII | VIII |    |
|----------|--------------------|------|------|-----|------|-------------------------------|----------|-----|------|----|
| 1        | 58,0               | 7,5  | 13,7 | 9,9 | —    | 10                            | (a)      | —   | 0,9  |    |
| 2        | 58,0               | 7,5  | 13,7 | 9,9 | —    | 10                            | (b)      | —   | 0,9  |    |
| 3        | 53,0               | 12,5 | 13,7 | 9,9 | —    | 10                            | (b)      | —   | 0,9  | 35 |
| 4        | 58,0               | 5,4  | 13,7 | 9,9 | 12,0 | 10                            | (b)      | —   | 0,9  |    |
| 5        | 53,0 <sup>1)</sup> | 8,0  | 13,7 | 9,9 | —    | 10                            | (b)      | 4,5 | 0,9  |    |
| 6        | 55,0               | 14,5 | 13,7 | 9,9 | —    | 6                             | (c)      | —   | 0,9  |    |
| 7        | 53,0               | 12,5 | 13,7 | 9,9 | —    | 10                            | (c)      | —   | 0,9  | 40 |
| 8        | —                  | 11,0 | 13,7 | 9,9 | —    | 60                            | (d)      | 4,5 | 0,9  |    |
| 9        | —                  | 11,0 | 13,7 | 9,9 | —    | 60                            | (e)      | 4,5 | 0,9  |    |
| 10       | 58,0               | 17,5 | 13,7 | 9,9 | —    | —                             | —        | —   | 0,9  |    |
| 11       | 58,0               | 17,2 | 13,7 | 9,9 | —    | 0,3% Teflon N 30 <sup>®</sup> | —        | —   | 0,9  | 45 |

Die Beispiele 1—7 sind erfindungsgemäß, Beispiele 8—11 Vergleich!

<sup>1)</sup> reines Bisphenol A, -Polycarbonat,  $\eta_{rel} 1,284$

Die Formmassen werden bei 260°C zu Prüfkörpern spritzgegossen (Aggregat: Werner & Pfleiderer-Schnecke DKS 275, Schließkraft 275 MPa, Schneckendurchmesser 56 mm, Länge  $L/D = 23/1$ ) und folgenden Tests unterzogen: 50

- Schlagzähigkeit nach DIN 43 543 ( $a_n$ )
- Kerbschlagzähigkeit nach DIN 53 543 ( $a_k$ ) 55
- Wärmeformbeständigkeit nach DIN 53 460 (Vicat B)
- Brandtest nach Vorschrift Underwriter Laboratories (UL 94)

Tabelle 2 zeigt die erhaltenen Prüfdaten. 60

Tabelle 2

| Beispiel | $a_n$<br>[kJ/m <sup>2</sup> ] | $a_k$<br>[kJ/m <sup>2</sup> ] | Vicat B<br>[°C] | UL 94 <sup>1)</sup><br>1,6-mm-Stab |
|----------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------------------------|
| 1        | n. g. <sup>2)</sup>           | 27                            | 87              | V-0                                |
| 2        | n. g. <sup>2)</sup>           | 28                            | 89              | V-0                                |
| 3        | n. g. <sup>2)</sup>           | 29                            | 85              | V-0                                |
| 4        | n. g. <sup>2)</sup>           | 25                            | 98              | V-0                                |
| 5        | n. g. <sup>2)</sup>           | 27                            | 88              | V-0                                |
| 6        | n. g. <sup>2)</sup>           | 28                            | 90              | V-0                                |
| 7        | n. g. <sup>2)</sup>           | 35                            | 87              | V-0                                |
| 8        | n. g. <sup>2)</sup>           | 24                            | 87              | V-2                                |
| 9        | n. g. <sup>2)</sup>           | 22                            | 87              | V-1                                |
| 10       | n. g. <sup>2)</sup>           | 14                            | 89              | V-2                                |
| 11       | n. g. <sup>2)</sup>           | 10                            | 89              | V-0                                |

Die Beispiele 1—7 sind erfindungsgemäß, Beispiele 8—11 Vergleich!

<sup>1)</sup> Nur Beflammung nach 48 h Lagerung bei RT.

<sup>2)</sup> nicht gebrochen

Aus der Tabelle 2 geht hervor, daß alleine die erfindungsgemäßen Massen hohe Flammwidrigkeit und Zähigkeit besitzen. Ohne den Siloxanzusatz fallen Zähigkeit und Flammfestigkeit deutlich schlechter aus. Der Zusatz von Fluorpolymeren vermag dagegen nur die Flammfestigkeit zu verbessern. Die Beispiele demonstrieren zudem, daß die gewünschten Eigenschaften nur mit Polycarbonat-Polydimethylsiloxanblocklängen in einem breiten Bereich variieren können.

#### Patentansprüche

##### 1. Polymerlegierungen aus

A. 40—70 Gew.-% eines thermoplastischen aromatischen Polycarbonats, gegebenenfalls enthaltend 2—10 Gew.-% gebundenes Halogen, vorzugsweise Brom,

B. 5—30 Gew.-% eines thermoplastischen Copolymerisats aus 50—95 Gew.-% Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, kernalkyliertem Styrol, Halogenstyrol oder Mischungen daraus und 5—50 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Alkylacrylat, Alkylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Maleinimid, Vinylacetat oder Mischungen daraus,

C. 0—25 Gew.-% Pfropfpolymerisat, hergestellt aus

C.1. 5—90 Gew.-Teilen, einer Mischung von:

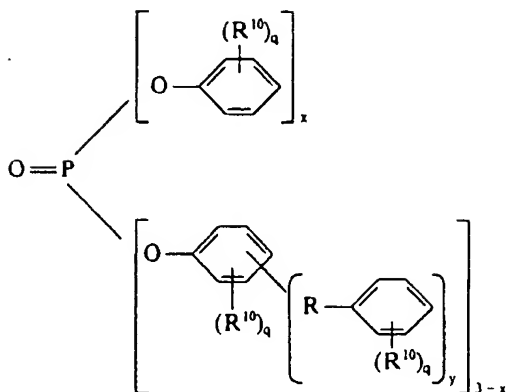
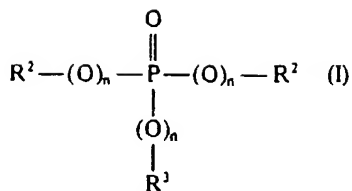
C.1.1. 50—95 Gew.-% Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Halogenstyrol, kernalkyliertem Styrol, Methylmethacrylat oder Mischungen daraus, und

C.1.2. 5—50 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Maleinimid oder Mischungen daraus, auf

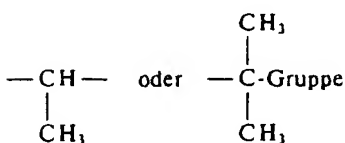
C.2. 10—95 Gew.-Teilen, eines Kautschuks mit einer Glasatemperatur  $T_G \leq 10^\circ \text{C}$ ,

D. 1—25 Gew.-% einer Phosphorverbindung,





worin  
R eine direkte Bindung, eine  $-\text{CH}_2-$ ,



ist

x 0, 1 oder 2 ist,

y gleich 1 ist, und, wenn x = 2, auch 2 und 3 sein kann,

$\text{R}^{10}$   $\text{C}_1 - \text{C}_8$ -Alkyl, q = 0, 1, 2 ist,

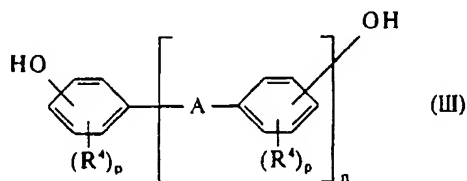
$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander gegebenenfalls halogenierte aliphatische  $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffreste oder gegebenenfalls halogenierte und/oder alkyl- bzw. aralkylsubstituierte  $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ -Arylreste und

m 0 oder 1 ist

E. 0,5–20 Gew.-% eines thermoplastischen Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymeren mit mittlerem Molekulargewicht  $\overline{M}_w$  (Gewichtsmittel) von 10 000 bis 200 000, einem Gehalt an aromatischen Carbonatstruktureinheiten von 75 Gew.-% bis 5 Gew.-% und einem Gehalt an Diorganosiloxaneinheiten von 25 Gew.-% bis 95 Gew.-% hergestellt aus  $\alpha, \omega$ -Bishydroxyaryloxypolydiorganosiloxanen, mit einem Polymerisationsgrad  $P_n$  von 5 bis 200, vorzugsweise von 10 bis 100, und

F. wenn A kein Halogen enthält, eine halogenhaltige, vorzugsweise bromhaltige Verbindung mit 40–80 Gew.-% Halogen.

2. Polymerlegierungen gemäß Anspruch 1, worin A ein thermoplastisches Polycarbonat auf Basis der Diphenole der Formel III ist,

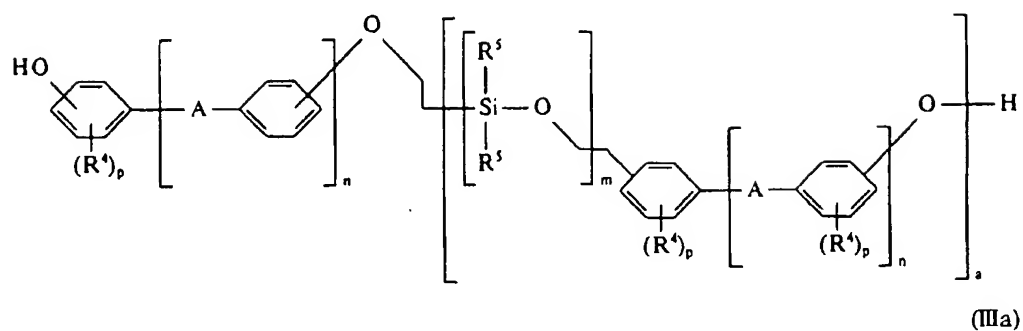
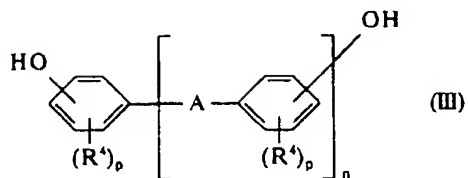


worin

die Reste  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander Cl, Br oder  $\text{CH}_3$  bedeuten, p Null, 1 oder 2 ist, A eine Einfachbindung,  $\text{C}_1 - \text{C}_3$ -Alkylen,  $\text{C}_2 - \text{C}_5$ -Alkyliden,  $\text{C}_3 - \text{C}_{10}$ -Cycloalkyliden,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{CO}-$  oder  $-\text{SO}_2-$  und n = 1 oder 0 ist.

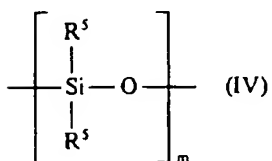
3. Polymerlegierungen gemäß Anspruch 1, worin E ein Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymer auf Basis von Diphenolen der Formel III und von  $\alpha, \omega$ -Bishydroxyaryloxypolydiorganosiloxanen der Formel IIIa

ist,



worin

$\text{R}^4$ , A, p und n die für Formel III angegebene Bedeutung haben und die Reste  $\text{R}^5$  unabhängig voneinander lineares  $\text{C}_1\text{---C}_{20}$ -Alkyl, verzweigtes  $\text{C}_3\text{---C}_{20}$ -Alkyl oder  $\text{C}_6\text{---C}_{20}$ -Aryl, sind  
m eine ganze Zahl von 5 bis 200, ist und a eine Zahl von 1 bis 5,  
wobei die Menge an Diphenol der Formel IIIa so bemessen ist, daß das Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymere 25—90 Gew.-% Diorganosiloxy-Einheiten der Formel IV



enthält, worin  $\text{R}^5$  wie oben definiert ist.

4. Polymerlegierungen gemäß Anspruch 1, worin E ein Gemisch aus siloxanhaltigen Polycarbonaten und siloxanfreien Polycarbonaten ist.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**